

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172802

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 2 2 F 1/00		R		
	9/30	Z		
H 0 1 G 4/12	3 6 1			
H 0 5 K 1/09		A 6921-4E		

審査請求 未請求 請求項の数6(全7頁)

(21)出願番号 特願平4-354339

(22)出願日 平成4年(1992)11月30日

(71)出願人 000186762

昭栄化学工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 浅田 榮一

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 昭栄  
化学工業株式会社内

(72)発明者 秋本 裕二

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 昭栄  
化学工業株式会社内

(72)発明者 小野 信一

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 昭栄  
化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 秀夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐酸化性パラジウム粉末と耐酸化性パラジウム粉末の製造方法とこれを用いた厚膜導電性ペーストおよび積層セラミックコンデンサ

(57)【要約】

【目的】 耐酸化性のパラジウム粉末と、その製造方法と、この粉末を用いた厚膜導電ペーストおよび該ペーストを使用した積層セラミックコンデンサを提供する。

【構成】 アルカリ土類金属を少なくとも0.005重量%含有する耐酸化性パラジウム粉末。アルカリ土類金属を含むパラジウム溶液を噴霧して焼成しパラジウム粉末を製造する方法。この粉末と顔色料よりなるペースト。このペーストで印刷したグリーンシートを積層し、焼成したコンデンサ。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ土類金属元素の1種または2種以上を合計で少なくとも0.005重量%含有することを特徴とする耐酸化性パラジウム粉末。

【請求項2】 アルカリ土類金属の含有量が0.005～0.1重量%である、請求項1に記載された耐酸化性パラジウム粉末。

【請求項3】 アルカリ土類金属がMg、Ca、Sr、Baから選んだ1または2以上である請求項1または2に記載された耐酸化性パラジウム粉末。

【請求項4】 請求項1ないし3のいずれか1項に記載されたパラジウム粉末とを導電成分とし、該導電粉末と展色料とからなる厚膜導電性ペースト。

【請求項5】 請求項4に記載された厚膜導電性ペーストを用いて電極パターンを印刷したグリーンシートを積層して焼成して成形した内部電極を有する積層セラミックコンデンサ。

【請求項6】 アルカリ土類金属元素の1種または2種以上を含有するパラジウム塩溶液を噴霧した液滴を1000℃以上に加熱することを特徴とする、請求項1に記載されたパラジウム粉末の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、新規なパラジウム（以下Pdと略記する）粉末、特に厚膜ペーストの導電成分として有用なアルカリ土類金属元素を含有したPd粉末と、これを用いた厚膜導電性ペーストおよびそれを用いて形成した内部電極を有する積層セラミックコンデンサ、更にこの特定量のアルカリ土類金属元素を含有したPd粉末の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】積層セラミックコンデンサの内部電極としては、1000℃以上の高温で焼成するために、Pdが多用されている。ところがPd粉末は、通常セラミックが焼結する以前の500℃位から酸化膨脹をはじめ、約800℃で酸化率が最大となり、その後、急激に還元され850℃で元のPdに戻るという性質がある。特に微細なPd粉末では酸化活性が高く、ほぼ100%酸化する。この内部電極の酸化・還元が原因となって、デラミネーションやクラックなどの構造欠陥が発生していた。これを防止するために、Pd粉末の粒径を大きくしたり、表面処理を行ったり、種々の添加物を加えるという試みがなされてきた。また、Pd粒子間に適当な空隙をもたせて、Pdの酸化膨脹を導電膜中で吸収しようとした試みもあるがこの方法では膨脹吸収が不充分で且つ電極の緻密性が失われ、薄膜化出来ないという欠点がある。しかも、近年になって、コンデンサの高容量化の要求に伴い、誘電体層、電極層を薄層化して、高積層化したために、従来の方法では上記の欠陥、特にクラックを改善することが困難になった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は焼成中のPd粉末の最大酸化率を80%以下、望ましくは、60%以下とし、酸化による膨脹を防いでデラミネーションおよびクラックを抑制することを目的とする。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、

「1. アルカリ土類金属元素の1種または2種以上を合計で少なくとも0.005重量%含有することを特徴とする耐酸化性パラジウム粉末。

2. アルカリ土類金属の含有量が0.005～0.1重量%である、1項に記載された耐酸化性パラジウム粉末。

3. アルカリ土類金属がMg、Ca、Sr、Baから選んだ1または2以上である1項または2項に記載された耐酸化性パラジウム粉末。

4. 1項ないし3項のいずれか1項に記載されたパラジウム粉末とを導電成分とし、該導電粉末と展色料とからなる厚膜導電性ペースト。

5. 4項に記載された厚膜導電性ペーストを用いて電極パターンを印刷したグリーンシートを積層して焼成して成形した内部電極を有する積層セラミックコンデンサ。

6. アルカリ土類金属元素の1種または2種以上を含有するパラジウム塩溶液を噴霧した液滴を1000℃以上に加熱することを特徴とする、1項に記載されたパラジウム粉末の製造方法。」

## 【0005】

【作用】アルカリ土類金属はPdからみれば不純物であるので、このようなものをPdに含有させることは導電体の分野では想像もつかないことであった。本発明のアルカリ土類金属を0.005～0.1重量%配合したPd粉末は全く新規な粉末であって耐酸化性が大きくなり、焼結することにより新規な酸化膨脹の小さい導電性膜を形成する。アルカリ土類金属元素が0.005重量%以上含まれることによって最大酸化率が低下する原因は不明であるが、本発明者はこれらの元素がPd粒子の結晶構造、もしくは表面のPd酸化層の構造に影響を与えていると考える。

【0006】このことは後述する比較例からも明らかであるが、通常使用される純粋なPdも0.0008重量%（8ppm）程度のアルカリ土類金属が不純物として含まれているが、このようなPdは通常の純粋なPdであり、前述の通り焼成時に500℃位から酸化膨脹を開始し約800℃で酸化率が最大となる性質を有している。微細粉末では100%酸化され体積膨脹が著しい。

【0007】このようにアルカリ土類金属の含有量が0.005重量%以下では、焼成中の酸化率が80%以下にならない、上限については、特に制限はないが、

3

0.1重量%より多くても最大酸化率は25%より低下せず、またMLCの代表的な成分が、アルカリ土類金属とチタンのペロブスカイト構造であるため、あまり多量のアルカリ金属を添加すると、焼成時にペロブスカイト構造がこわれる危険性があり、好ましくない。コンデンサの特性に影響を与えることなく最大酸化率を25~60%の範囲にするためには、0.01~0.1重量%の範囲での添加が好ましく、アルカリ土類金属としては特にMg、Ca、Sr、Baが好ましい。

【0008】アルカリ土類金属を含有するPd粉の製造方法は、湿式還元法、アトマイズ法、蒸発法、噴霧熱分解法など、何でもよいが粒径1 $\mu$ m程度の単分散粒子中に、再現性よく、アルカリ土類金属を含有させるには噴霧熱分解法が最も好適である。噴霧熱分解する温度はパラジウム塩の分解温度以上でかつ、酸化パラジウムの還元温度以上であればよく、1000℃以上が好ましい。

【0009】なおPd塩としては、特に制限はなく硝酸塩、硫酸塩、塩化物等が用いられる。本発明のPd粉末は少なくとも0.005重量%のアルカリ土類金属を金属状態または酸化物としてPd中に固溶している粉末である。

【0010】

【実施例】

実施例1

硝酸パラジウム1モルを1リッターの水に溶解した水溶液3300gに硝酸カルシウム四水和物0.89gを添

4

加して、Pdに対して、0.05重量%のカルシウムを含むパラジウム塩溶液を作成した。ついでこの溶液を超音波噴霧器を用いて霧化した液滴を、1600℃に加熱された電気炉内を通過させ、平均粒径0.6 $\mu$ mのPd粉末を得た。このPd粉末をICP発光分析装置にて分析したところ、0.038wt%のCaが検出された。熱重量分析装置にて、1000℃までの重量変化を調べたところ、790℃で最大酸化重量増加率4.3%となった。これは、Pdが28.6%酸化した時の重量増加に相当する。

【0011】実施例2~7

Pd塩溶液へのCaの添加量をPdに対して、0.005、0.01、0.02、0.03、0.075、0.10、0.20重量%とする以外は実施例1と同様にしてPd粉末を製造した。Pd粉末中に含まれるCa量、および最大酸化重量増加率をその時のパラジウムの酸化率を表1に示す。表1で添加したCa量より生成したCaが増加した例2は、使用した純粋のPd中に不純物として0.0009重量%(9ppm)のCaが存在していたものであり、量が減少した例3~例8は添加したCaの一部がPd粉末中に固溶化せず含有されなかったために添加量より含有されたCaが少なくなっているの

【0012】

【表1】

	実 施 例								比 較 例		
	2	3	4	5	6	7	8		1	2	3
添加したCa量/ Pdに対しての重量%	0.005	0.01	0.02	0.03	0.075	0.10	0.20		0	0.002	0.004
Pd粉中のCa量/ 重量%	0.0059	0.0095	0.0165	0.023	0.040	0.075	0.160		0.0008	0.0016	0.0038
最大酸化重量増加率 (%)	10.1	9.0	8.6	7.9	4.3	4.0	4.0		13.6	13.2	13.0
Pd酸化率 (%)	67.2	59.9	57.2	52.6	28.6	26.6	26.6		90.5	87.8	86.5

## 【0013】比較例1

Caを添加しない硝酸パラジウムを実施例1と同様に  
して、粉末を製造した。Pd粉中に含まれるCa量および  
最大酸化重量増加率とその時のPdの酸化率を表1に示  
す。Pdが100%酸化しないのは、噴霧熱分解法によ  
って製造したので、結晶性が比較的良好な粉末が得られ  
たためと考えられる。表1でCaを配合しなかったが原  
料の純粋なPd中に0.0008重量% (8ppm) の  
Caが分純物として含まれていたことを示す。

## 【0014】比較例2

Caの添加量を0.002重量%としたほかは実施例1\*50

40\*と同様にしてPd粉末を得た。表1に示すようにPdの  
酸化率は87.8%で最大酸化重量増加率は13.2%  
で非常に大きい値を示した。

## 【0015】比較例3

Caの添加量を0.004重量%としたほかは実施例1  
と同様にしてPd粉末を得た。表1に示すようにPdの  
酸化率は86.5%で最大酸化重量増加率は13.0%  
で非常に大きい値である。

## 【0016】実施例9~18

Caに代えて、Mg、Sr、Baの硝酸塩を使用し、そ  
れ以外は実施例1と同様にしてPd粉末を製造した。そ

(5)

特開平6-172802

7

の時の結果を、表2に示す。  
【0017】  
【表2】

	実 施 例									
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	M g		S r				B a			
添加元素										
添加量/ Pdに対するの重量%	0.006	0.05	0.01	0.03	0.05	0.075	0.01	0.031	0.05	0.1
Pd粉中の添加元素量	0.0055	0.032	0.008	0.025	0.039	0.057	0.0095	0.023	0.038	0.074
最大酸化重量増加率 (%)	11.2	8.6	11.3	10.7	8.0	5.4	10.6	9.3	6.2	4.1
Pd酸化率 (%)	74.5	57.2	75.1	71.2	53.2	35.9	70.5	61.9	41.3	27.3

8

【0018】実施例19、20  
Ca、Sr、BaをそれぞれPdに対して0.015wt%、および0.02wt%添加した他は実施例1と同様にして、Pd粉を製造した。結果を表3に示す。  
【0019】  
【表3】

10

20

30

40

	実 施 例	
	19	20
元素当り添加量/ Pdに対しての重量%	0.015	0.020
Pd粉中の各元素の量/ 重量%	Ca=0.013 Ba=0.011 Sr=0.014	Ca=0.018 Ba=0.016 Sr=0.018
最大酸化重量増加率 (%)	7.5	4.1
Pd酸化率 (%)	57.6	27.3

【0020】表中添加したアルカリ土類金属の量とPd粉末中に含まれる量が一致しないのは、実施例2〜7で説明した通りである。

#### 【0021】実施例21

電気炉の温度を1200℃とする以外は、実施例1と同様にして、Pd粉末を製造した。平均粒径0.8μm、Pd粉中のCa含有量0.035wt%、最大酸化重量増加率6.8%、Pd酸化率45.2%の粉末が得られた。

#### 【0022】実施例22と比較例

実施例1〜21および、比較例1〜3で得られたPd粉末、各100重量部に対してエチルセルロースと溶剤を100重量部添加して、積層セラミックコンデンサ内部電極用ペーストを作成した。このペーストはブルックフ\*

30\* ィールド粘度計HBTで粘度を測定したところ100回転で50poise±5poiseの安定したペーストが得られた。

#### 【0023】実施例23と比較例

実施例22のペーストをチタン酸バリウム粉末を主成分とするセラミックグリーンシートにスクリーン印刷し、150℃で乾燥した後、60層積層してプレスを行ない、ついで、1350℃で2時間保持し、トータル13時間で焼成して積層セラミックコンデンサを各30個得た。この30個のコンデンサの外観および断面カットにより、クラックおよびデラミネーションの有無を調べた。不良の個数を、表4に示す。

#### 【0024】

#### 【表4】

用いた粉末	クラック不良	デラミネーション不良
実施例 1	0	0
実施例 2	1	2
実施例 3	0	0
実施例 4	0	0
実施例 5	0	0
実施例 6	0	0
実施例 7	0	0
実施例 8	0	0
実施例 9	2	1
実施例 10	0	0
実施例 11	1	1
実施例 12	0	1
実施例 13	0	0
実施例 14	0	0
実施例 15	1	1
実施例 16	0	1
実施例 17	0	0
実施例 18	0	0
実施例 19	0	0
実施例 20	0	0
実施例 21	0	0
比較例 1	30	28
比較例 2	30	29
比較例 3	22	21

【0025】この表4から明らかなようにアルカリ土類金属の含有量が0.0008重量%の比較例1や、0.0016重量%である比較例2や、0.0038重量%である比較例3のPd粉末を使用するとクラックとデラミネーションが発生しており、アルカリ土類金属を0.005重量%以上含有することによりクラックの発生が防止され、デラミネーションも防ぐことが出来る顕著な効果が奏されることが明らかである。

【0026】

\*【発明の効果】実施例から明らかなように、アルカリ土類金属元素を少なくとも0.005重量%以上含有するPd粉末を用いることで、クラック、デラミネーションなどの構造欠陥の極めて少ない積層セラミックコンデンサを製造することが出来る。また、噴霧熱分解法により、1000℃以上に加熱することによって、球形単分散粒子が得られ、緻密で薄い電極膜が作成出来、これを高積層化することによって、小型、大容量のコンデンサを製造することが出来る。

フロントページの続き

(72)発明者 永島 和郎  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 昭栄  
化学工業株式会社内

(72)発明者 岩崎 峰人  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 昭栄  
化学工業株式会社内

(72)発明者 前川 雅之  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号 昭栄  
化学工業株式会社内

TRANSLATION

JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT JOURNAL

KOKAI PATENT APPLICATION NO. HEI 6[1994]-172802

Publication Date:	June 21, 1994.
Technology Indication Position	
Int. Cl. <sup>3</sup> :	B 22 F 1/00 9/30 H 01 G 4/12 H 05 K 1/09
Identification Code:	361
Sequence Nos. for Office Use:	R Z A-6921-4E
Application No.:	Hei 4[1992]-354339
Application Date:	November 30, 1992
No. of Claims:	6 (total of 7 pages)
Examination Request:	Not requested

AN OXIDATION-RESISTANT PALLADIUM POWDER, A MANUFACTURING  
METHOD FOR AN OXIDATION-RESISTANT PALLADIUM POWDER AND  
AN ELECTRICALLY CONDUCTIVE THICK FILM PASTE IN WHICH IT IS  
USED, AS WELL AS A LAMINATED CERAMIC CAPACITOR



**Inventors:**

Hidekazu Asada  
c/o Shōei Chemical Inc.  
2-1-1 Nishi Shinjuku,  
Shinjuku-ku, Tokyo-to

Yuji Akimoto  
c/o Shōei Chemical Inc.  
2-1-1 Nishi Shinjuku,  
Shinjuku-ku, Tokyo-to

Shinichi Ono  
c/o Shōei Chemical Inc.  
2-1-1 Nishi Shinjuku,  
Shinjuku-ku, Tokyo-to

Kazuo Nagashima  
c/o Shōei Chemical Inc.  
2-1-1 Nishi Shinjuku,  
Shinjuku-ku, Tokyo-to

Minehito Iwasaki  
c/o Shōei Chemical Inc.  
2-1-1 Nishi Shinjuku,  
Shinjuku-ku, Tokyo-to

Masayuki Maekawa  
c/o Shōei Chemical Inc.  
2-1-1 Nishi Shinjuku,  
Shinjuku-ku, Tokyo-to

**Applicant:**

000186762  
Shōei Chemical Inc.  
2-1-1 Nishi Shinjuku,  
Shinjuku-ku, Tokyo-to

**Agent:**

Hideo Watanabe,  
patent attorney

[There are no amendments to this patent.]

## Abstract

### Purpose

To offer a type of oxidation-resistant palladium powder, a manufacturing method thereof, an electrically conductive thick film paste in which this powder is used and a laminated ceramic capacitor.

### Configuration

A type of oxidation-resistant palladium powder that contains at least 0.005 wt% of alkaline-earth metals. A method, in which palladium solution containing alkaline-earth metals is sprayed, whereupon it is fired and palladium powder is manufactured. A paste made up of this powder and a vehicle. A capacitor obtained by stacking and firing green sheets with patterns printed using this paste.

## Claims

1. A type of oxidation-resistant palladium powder, which is characterized in that it contains one or more kinds of alkaline-earth metal elements totaling at least 0.005 wt%.
2. A type of oxidation-resistant palladium powder as in Claim 1, in which the content of the alkaline-earth metals is 0.005-0.1 wt%.

3. A type of oxidation-resistant palladium powder as in Claim 1 or 2, in which the alkaline-earth metals are one or more kinds of metals selected from Mg, Ca, Sr and Ba.

4. A type of electrically conductive thick film paste, in which the oxidation-resistant palladium powder of any of Claims 1-3 is used as an electrically conductive component and which consists of said electrically conductive powder and a vehicle.

5. A laminated ceramic capacitor with inner electrodes that is molded by stacking up and firing green sheets on which electrode patterns are printed using the electrically conductive thick film paste of Claim 4.

6. A method for manufacturing the palladium powder of Claim 1, which is characterized in that spray made up of drops of a palladium salt solution containing one or more kinds of alkaline-earth metal elements is heated up to 1,000°C or higher.

#### Detailed explanation of the invention

[0001]

#### Industrial application field

This invention is related to a type of novel palladium (designated as Pd for short below) powder, particularly, to a type of Pd powder containing alkaline-earth metal elements that is useful as an electrically conductive component of a thick film paste, to a type of electrically conductive thick film paste in which it is used, as well as to a laminated ceramic capacitor

with internal electrodes that is formed by using it, and furthermore, to a method of manufacturing Pd powder containing a specific amount of alkaline-earth metal elements.

[0002]

#### Prior art

Because firing was conducted at a high temperature of 1,000°C or more, Pd was often used for the inner electrodes of laminated ceramic capacitors. Incidentally, Pd powder has a certain property, owing to which swelling due to oxidation starts from around 500°C, which is before ordinary ceramics are sintered, then, at about 800°C, the oxidation ratio peaks, after which rapid reduction takes place, and at 850°C the oxide returns to the original Pd. In particular, in fine Pd powder, the oxidation activity is higher, and it tends to become almost 100% oxidized. Delamination, cracking, and other structural defects were once caused by the oxidation and reduction of these inner electrodes. In order to prevent this, attempts were made to increase the particle diameter of the Pd powder, to carry out a surface treatment, to add various additives, and so on. Also, there was an attempt to absorb the swelling of Pd due to oxidation in the electrically conductive film by leaving appropriate gaps between the Pd particles; however, in this method there were defects such as the fact that the swelling was not sufficiently absorbed, the electrode density was decreased, and thin films could not be used. Moreover, because in recent years, following the demand for capacitors of higher capacity, a

high degree of lamination has been achieved by making dielectric layers and electrode layers thinner, it has become increasingly more difficult to correct the above-mentioned defects, especially cracking, by means of conventional methods.

[0003]

Problems to be solved by the invention

The purpose of this invention is to suppress delamination and cracking based on decreasing the maximum oxidation ratio of Pd powder during firing to 80% or less, preferably to 60% or less, and preventing swelling caused by oxidation.

[0004]

Means to solve the problems

This invention is related to:

"1. A type of oxidation-resistant palladium powder, which is characterized in that it contains one or more kinds of alkaline-earth metal elements totaling at least 0.005 wt%.

2. A type of oxidation-resistant palladium powder of paragraph 1, in which the content of the alkaline-earth metals is 0.005-0.1 wt%.

3. A type of oxidation-resistant palladium powder of paragraph 1 or 2, in which the alkaline-earth metals are one or more kinds of metals selected from Mg, Ca, Sr and Ba.

4. A type of electrically conductive thick film paste, in which the oxidation-resistant palladium powder of any of paragraphs 1-3 is used as an electrically conductive component and which consists of said electrically conductive powder and a vehicle.

5. A laminated ceramic capacitor with inner electrodes that is molded by stacking up and firing green sheets on which electrode patterns are printed using the electrically conductive thick film paste of Paragraph 4.

6. A method for manufacturing the palladium powder of paragraph 1, which is characterized in that a spray made up of drops of a palladium salt solution containing one, two, or more kinds of alkaline-earth metal elements is heated up to 1,000°C or higher."

[0005]

#### Function

Because alkaline-earth metals are seen as impurities for Pd, mixing such metals with Pd was unimaginable in the field of electric conductors. The Pd powder of this invention, into which 0.005-0.1 wt% of alkaline-earth metals is compounded, is a completely novel powder that has a greater resistance to acids and forms novel electrically conductive films that exhibit smaller swelling on oxidation due to sintering. The reason that the maximum oxidation ratio decreases because the powder contains over 0.005 wt% or more of alkaline-earth metal elements is still unclear, but the authors of this invention believe that these

elements exert influence upon the crystalline structure of the Pd powder or upon the structure of the Pd oxidizing zone on the surface.

[0006]

As will become clear from the comparative examples described below, approximately 0.0008 wt% (8 ppm) of alkaline-earth metal is contained as an impurity in the used pure Pd; however, such Pd as typical pure Pd has a property such that during firing, as was described above, oxidative swelling begins at approximately 500°C, and at approximately 800°C its oxidation ratio reaches a peak. If it is a fine powder, oxidation reaches 100%, and the expansion of the grains is very conspicuous.

[0007]

Thus, when the content of alkaline-earth metals is 0.005 wt% or less, the oxidation ratio during firing does not become 80% or less. As for the upper limit, there are no particular limitations, but even if the content is greater than 0.1 wt%, the maximum oxidation ratio does not drop below 25%. Also, because the representative components of MLC [expansion unknown; possibly, metal-laminated ceramics] are alkaline-earth metals and titanium perovskite structures, when too much alkaline metal is added, there is a risk that the perovskite structures will be destroyed, which is not desirable. In order to keep the maximum oxidation ratio within the range of 25-60% without influencing the characteristics of the capacitor, an addition within the

range of 0.01-0.1 wt% is preferable, and Mg, Ca, Sr and Ba are desirable as the alkaline-earth metals.

[0008]

As for the methods for manufacturing Pd powder containing alkaline-earth metals, they may be wet reduction, atomization, evaporation, spray pyrolysis and other methods; however, spray pyrolysis is the most suitable method for introducing alkaline-earth metals with good reproducibility into monodisperse particles with a particle diameter of around 1  $\mu\text{m}$ . The temperature at which spray pyrolysis takes place is higher than the temperature of decomposition of palladium salts. It is good if it is higher than the temperature for the reduction of palladium oxide, preferably over 1,000°C.

[0009]

Besides this, there are no particular restrictions concerning Pd salts; they may be nitrates, sulfates, chlorides, etc. The Pd powder of this invention is a type of powder in which at least 0.005 wt% of alkaline-earth metal is dissolved in the form of the metal or as an oxide in Pd, creating a solid solution.



[0010]

## Application examples

### Application Example 1

0.89 g of calcium nitrate tetrahydrate was added to 3,300 g of an aqueous solution obtained by dissolving 1 mol of palladium nitrate in 1 L of water, and a palladium salt solution that contained 0.05 wt% of calcium relative to Pd was thus prepared. Next, a spray obtained by atomizing this solution with an ultrasonic atomizer was passed through an electric oven heated to 1,600°C, and Pd powder with an average particle diameter of 0.6  $\mu\text{m}$  was obtained. When this Pd powder was analyzed using an ICP photoemission analyzer, 0.038 wt% of calcium was detected. When gravimetric changes up to 1,000°C were studied using a thermogravimetric analyzer, it was discovered that the maximum oxidation weight increase ratio of 4.3% was at 790°C. This corresponds to the weight increase that takes place when Pd is 28.6% oxidized.

[0011]

### Application Examples 2-7

With the exception of the fact that the amount of calcium added to the Pd salt solution was made to be 0.005, 0.01, 0.02, 0.03, 0.075, 0.10 and 0.20 wt% relative to Pd, respectively, Pd powder was manufactured in the same manner as in Application

Example 1. The amount of Ca contained in the Pd powder, the maximum oxidation weight increase ratio and the palladium oxidation ratio obtained at this time are shown in Table I. In Table I, in [Application] Example 2, in which the amount of Ca produced increased as compared with the amount of Ca added, this was caused by the presence of 0.0009 wt% (9 ppm) of Ca in the form of impurities in the pure Pd that was used. As for [Application] Examples 3-8, in which the amount decreased, the amount of Ca contained became smaller than the amount added because a portion of the Ca that was added did not form a solid solution with the Pd powder and was not contained therein.

[0012]

Table I

	Application Examples							Comparative Examples		
	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
Amount of Ca added (wt% relative to Pd)	0.005	0.01	0.02	0.03	0.075	0.10	0.20	0	0.002	0.004
Amount of Ca in Pd powder (wt%)	0.0059	0.0095	0.0165	0.023	0.040	0.075	0.160	0.0008	0.0016	0.0038
Maximum oxidation weight increase ratio (%)	10.1	9.0	8.6	7.9	4.3	4.0	4.0	13.6	13.2	13.0
Pd oxidation ratio (%)	67.2	59.9	57.2	52.6	28.6	26.6	26.6	90.5	87.8	86.5

[0013]

Comparative Example 1

Palladium nitrate to which Ca had not been added was used to manufacture a powder in the same manner as in Application Example 1. The amount of Ca contained in the Pd powder as well as the maximum oxidation weight increase ratio and Pd oxidation ratio obtained at this time are shown in Table I. The Pd was not 100% oxidized, which is thought to be due to the fact that a powder with relatively good crystalline properties was obtained because it was manufactured by using the spray pyrolysis method. Table I shows that no Ca was mixed therein, but 0.0008 wt% (8 ppm) of Ca was contained as impurities in the pure Pd that served as the raw material.

[0014]

Comparative Example 2

With the exception of the fact that the amount of Ca added was set to 0.002 wt%, Pd powder was obtained in the same manner as in Application Example 1. As shown in Table I, the Pd oxidation ratio was 87.8%, and the maximum oxidation weight increase ratio was 13.2%, which shows extremely large values.

[0015]

Comparative Example 3

With the exception of the fact that the amount of Ca added was set to 0.004 wt%, Pd powder was obtained in the same manner as in Application Example 1. As shown in Table I, the Pd oxidation ratio was 86.5%, and the maximum oxidation weight increase ratio was 13.0%, which are extremely large values.

[0016]

Application Examples 9-18

With the exception of the fact that magnesium, strontium and barium nitrates were used instead of calcium nitrate, Pd powder was obtained in the same manner as in Application Example 1. The results are shown in Table II.

[0017]

Table II

	Application Examples									
	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Element added	Mg		Sr				Ba			
Amount added/ wt% relative to Pd	0.006	0.05	0.01	0.03	0.05	0.075	0.01	0.031	0.05	0.1
Amount of element in Pd powder	0.0055	0.032	0.008	0.025	0.039	0.057	0.0095	0.023	0.038	0.074
Maximum oxidation weight increase ratio (%)	11.2	8.6	11.3	10.7	8.0	5.4	10.6	9.3	6.2	4.1
Pd oxidation ratio (%)	74.5	57.2	75.1	71.2	53.2	35.9	70.5	61.9	41.3	27.3

[0018]

Application Examples 19 and 20

With the exception of the fact that the amount of Mg, Sr and Ba relative to Pd was set to 0.015 wt% and 0.02 wt%, respectively, Pd powder was manufactured in the same manner as in Application Example 1. The results are shown in Table III.

[0019]

Table III

	Application Examples	
	19	20
Amount of elements added (wt% relative to Pd)	0.015	0.020
Amount of each element in Pd powder (wt%)	Ca=0.013 Ba=0.011 Sr=0.014	Ca=0.018 Ba=0.016 Sr=0.018
Maximum oxidation weight increase ratio (%)	7.5	4.1
Pd oxidation ratio (%)	57.6	27.3

[0020]

The reason for the fact that the amount of alkaline-earth metals added as shown in the table does not match the amount contained in the Pd powder is the same as explained for Application Examples 2-7.

[0021]

#### Application Example 21

With the exception of the fact that the temperature of the electric oven was made 1,200°C, Pd powder was manufactured in the same manner as in Application Example 1. A type of powder was obtained in which the average particle diameter was 0.8  $\mu\text{m}$ , the

Ca content in Pd was 0.035 wt%, the maximum oxidation weight increase ratio was 6.8%, and the Pd oxidation ratio was 45.2%.

[0022]

Application Example 22 and comparative examples [sic]

A paste for making the inner electrodes in a laminated ceramic capacitor was prepared by adding 100 parts by weight of ethyl cellulose and solvent to 100 parts by weight of the Pd powder obtained in Application Examples 1-21 and Comparative Examples 1-3. When its viscosity was measured using a Brookfield HBT viscosimeter, it was discovered that a type of stable paste with a viscosity of  $50 \pm 5$  P at 100 rotations [sic; rpm] was obtained.

[0023]

Application Example 23 and comparative examples

After screen printing was carried out the paste of Application Example 22 on green ceramic sheets, the main component of which was palladium titanate powder, they were dried at 150°C. 60 layers of sheets were pressed together, whereupon they were kept at 1,350°C for two hours, and then, by firing them for 13 h, 30 laminated ceramic capacitors were obtained. The outer appearance and cross sections of these 30 capacitors were studied to find out whether there were any cracks and delamination. The number of unsatisfactory samples is shown in Table IV.

[0024]

Table IV

Powder used	Cracking defects	Delamination defects
Application Example 1	0	0
Application Example 2	1	2
Application Example 3	0	0
Application Example 4	0	0
Application Example 5	0	0
Application Example 6	0	0
Application Example 7	0	0
Application Example 8	0	0
Application Example 9	2	1
Application Example 10	0	0
Application Example 11	1	1
Application Example 12	0	1
Application Example 13	0	0
Application Example 14	0	0
Application Example 15	1	1
Application Example 16	0	1
Application Example 17	0	0
Application Example 18	0	0
Application Example 19	0	0
Application Example 20	0	0
Application Example 21	0	0
Comparative Example 1	30	28
Comparative Example 2	30	29
Comparative Example 3	22	21



[0025]

As can be seen from this Table IV, when the Pd powder of Comparative Example 1, in which the content of alkaline-earth metals was 0.0008 wt%, the powder of Comparative Example 2, in which it was 0.0016 wt%, and the powder of Comparative Example 3, in which it was 0.0038 wt%, were used, cracks and delamination were generated. The effect that the generation of cracks was prevented and delamination could be averted by increasing the content of alkaline-earth metals to 0.005 wt% or higher was evident.

[0026]

#### Effects of the invention

As can be seen from the application examples, by using a type of Pd powder that contains 0.005 wt% or more of alkaline-earth metal elements, it was possible to manufacture laminated ceramic capacitors with very few structural defects, such as cracks and delamination. Also, spherical monodisperse particles were obtained by heating the spray to 1,000°C under the spray pyrolysis method, and dense and thin electrode films could be prepared such that by stacking a large number of them it was possible to manufacture miniature capacitors of large capacity.

This Page Blank (uspto)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**

**This Page Blank (uspto)**